(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号

特表平7-500641

第3部門第5区分

(43)公表日 平成7年(1995)1月19日

(51) Int.Cl.\*

識別記号 庁内整理番号 FΙ

D21H 17/07

7199-3B

D 2 1 H 3/12

宋龍未 宋龍査審 予備審査請求 有 (全 11 頁)

(71)出願人 ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カ

(21)出願番号

特願平5-508447

(86) (22)出願日

平成4年(1992)10月19日

(85)翻訳文提出日

平成6年(1994)5月2日

(86)国際出願番号

PCT/US92/08897

(87)国際公開番号 WO93/09287

(87)国際公開日 (31)優先権主張番号 786,630

平成5年(1993)5月13日

(32)優先日

1991年11月1日

(33)優先権主張国

米国(US) (72)発明者 トロカン, ポール、デニス

アメリカ合衆国オハイオ州、ハミルトン、

アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、

ワン、プロクター、エンド、ギャンブル、

アメリカ合衆国オハイオ州、ウエスト、チ

ェスター、タイラーズ、クロッシング、

ウォーベル、ロード、1356

(74)代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

プラザ (番地なし)

(72)発明者 ファン,デイーン、パン

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高い永久湿潤強度を有する柔軟な吸収性薄葉紙

#### (57)【要約】

ペーパータオル、ナプキン、化粧紙などの柔軟な吸収 性製品の製造で有用な薄葉紙ウェブおよびウェブの製 法。薄葉紙ウェブは、製紙用繊維、第四級アンモニウム 化合物、ポリヒドロキシ可塑剤、および永久湿潤強度樹 脂を含む。方法は、前記成分から水性製紙用完成紙料を 調製する第一工程を含む。基本法における第二工程およ び第三工程は、製紙用完成紙料の長網などの有孔表面上 へのデポジションおよびデポジットされた完成紙料から の水の除去である。別法は、比較的高い繊維密度のパタ ーン化された一連の離間帯に比較的低い繊維密度の比較 的高い嵩フィールドを有するパターン緻密化繊維状ウェ ブを製造するであろう製紙法において前記成分を含有す る完成紙料を使用することを包含する。

#### な水の飯用

1.

(a) 製紙用繊維

(6)式

$$\begin{bmatrix} R_1 & CH_3 \\ R_1 & CH_3 \end{bmatrix} x^{-1}$$

- (c) ポリヒドロキシ可塑剤 0. 0 1 ~ 2. 0 重量%、 好ましくは 0. 0 3 ~ 0. 5 重量%;および
- (d) 水溶性永久湿潤強度樹脂 0. 01~3. 0重量%、好ましくは 0. 3~1. 5重量%

を含むことを特徴とする強い柔軟な吸収性薄離紙ウェブ。
2. 前記ポリヒドロキシ可塑剤が、グリセロールおよび分子量200~2000を有するポリエチレングリコールからなる群から選ばれ、好ましくは分子量200~600を有するポリエチレングリコールである、請求項1に記載の紙ウェブ。

9. 前記紙ウェブが、非イオン界面活性剤添加剤 0.01~2.0重量%を更に含む、請求項1ないし8 のいずれか1項に記載の紙ウェブ。 3. X <sup>-</sup> がハロゲンまたはメチルサルフェートであ り、好ましくは X <sup>-</sup> がメチルサルフェートである、請求 項1または 2 に記載の紙ウェブ。

4. 前記第四級アンモニウム化合物が、ジ(水素添加タロー)ジメチルアンモニウムである、請求項1ない し3のいずれか1項に記載の紙ウェブ。

5. 前記水溶性永久湿潤強度場胎が、ポリアミドーエピクロロヒドリン樹脂またはポリアクリルアミド樹脂、好ましくはポリアミドーエピクロロヒドリン樹脂である、 請求項1ないし4のいずれか1項に記載の紙ウェブ。

6. 前記ポリヒドロキシ可塑剤が分子量200~ 600を有するポリエチレングリコールであり、前記第四級アンモニウム化合物がジ(水素添加タロー)ジメチルアンモニウム(X ーはメチルサルフェートである)であり、前記水溶性永久湿潤強度樹脂がポリアミドーエピクロロヒドリン樹脂である、請求項1ないし5のいずれか1項に記載の紙ウェブ。

7. 前記紙ウェブが、乾燥強度添加剤 0.01~ 1.0重量%を更に含む、請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の紙ウェブ。

8. 水溶性湿潤強度樹脂が、アクリルラテックス乳 調液または陰イオンスチレン-ブタジエンラテックスで ある、請求項1ないし4のいずれか1項に記載の紙ウェ ブ。

#### 明 細 書

高い永久湿潤強度を有する柔軟な吸収性薄葉紙

#### <u>技術分野</u>

本発明は、薄葉紙ウェブに関する。より詳細には、本 発明は、タオル地、ナブキンおよび化粧紙製品で使用で きる柔軟な吸収性薄葉紙ウェブに関する。

## 背景技術

ティッシュまたはペーパーティッシュウェブまたはシートとしばしば呼ばれるペーパーウェブまたはシートタオル代の社会で多くの用途を見出している。ペーパータオル、ナブキン、化粧紙などの品目は、重要商品である。これらの製品の3つの重要な物理的属性は、柔軟性性に、特に水性システム用吸収性、および強度、るいの吸性、特に水性システム用吸収性、および強度、の吸性に対象であることが以前から認識されている。研究および開発努力は、他のものに悪影響なしにこれらの属性の各々の改良並びに同時に2または3つの属性の改良に向けられてきた。

柔軟性は、男/女が特定の製品を手で持ち、それを皮膚を接切ってこすり、またはそれを手の中でくしゃくしゃにする時に消費者によって知覚される触覚である。この触覚は、散種の物性の組み合わせである。柔軟性に関連するより重要な物性の1つは、一般に、製品の原料で

あるペーパーウェブの剛性であると当業者によってみなされている。 剛性は、通常、ウェブの乾燥引張強さに直接依存すると考えられている。

強度は、物理的一体性を維持し且つ使用条件下、特に 湿層時の使用条件下で引裂、破裂および細断に抵抗する 製品およびその成分ウェブの能力である。

吸収性は、所定量の液体、特に水溶液または分散液を吸収する製品およびその成分ウェブの能力の尺度である。 ヒト消費者によって知覚されるような全吸収性は、一般に、 薄葉紙の所定塊が飽和で吸収するであろう液体の合計量と塊が液体を吸収する速度との組み合わせであると みなされている。

湿潤強度樹脂を使用してペーパーウェブの強度を高めることは、広く既知である。例えば、ウェストフェルトは、セルロース・ケミストリー・エンド・テクノロジー、第13巻、第813頁~第825頁(1979)で多数のこのような材料を記載し且つそれらの化学的性質を論じた。

フライマーク等は、1973年8月28日発行の米国特許第3.755.220号明細書において脱結合剤として既知の或る化学添加剤が製紙法でシート形成時に生ずる自然の繊維対繊維結合を妨害することを述べている。 結合のこの減少は、紙のより柔軟であるか余り手触りの悪くないシートをもたらす。フライマーク等は、脱結合

界面活性剤の使用によって脱結合剤により生ずる吸収性 の減少を克服しようと試みている。

イリノイ州シカゴのアルマク・カンバニーは、小冊子76-17(1977)においてジメチルジ(水素添加タロー)アンモニウムクロリドとポリオキシエチレングリコールの脂肪酸エステルとの併用が柔軟性と吸収性との両方を薄葉紙ウェブに付与できることを開示している。

改良ペーパーウェブに向けられた研究の1つの例示の結果は、1967年1月31日にサンフォードおよびサイソンに発行の米国特許第3、301、746号明細書に記載されている。この特許に記載の方法によって作られたペーパーウェブの高品質にも拘らず且つこれらのウェブから形成された製品の商衆的な成功にも拘らず、改良製品を見出すことに向けられた研究努力は、続けられてきた。

例えば、ベッカー 要は、1979年1月19日発行の米国特許第4,158,594号明細書において主張とている方法が強い柔軟な繊維状シートを形成するで毒気に立ってとを記載している。より詳細には、彼等は、薄葉紙ウェブ(化学脱結合剤の添加によって柔軟化されれているよい)の強度が加工時にウェブの1表面を、微細になーン化配置でウェブの1表面およびしば寄せ表面に接着されている結合物質(例えば、アクリルラテックスゴム乳濁液、水溶性樹脂またはエラストマー結合物質)によ

剤を使用して湿潤強度樹脂の望ましくない効果を相殺することと共に湿潤強度樹脂を使用してシートの湿潤強度を高めることを数示し続けている。これらの脱結合剤は、乾燥引張強さを減少するが、一般に湿潤引張強さの減少

ショーは、1974年6月28日発行の米国特許第3,821,068号明細書において化学脱結合剤が薄葉紙ウェブの剛性を減少し、このようにして柔軟性を高めるのに使用できることも数示している。

化学脱結合剤は、1971年1月12日にハーベイ等に発行の米国特許第3、554、862号明細書などの各種の文献に関示されている。これらの物質としては、トリメチルココアンモニウムクロリド、トリメチルジ(水煮添加タロー)アンモニウムクロリド、トリメチルステアリルアンモニウムクロリドなどの第四級アンモニウム塩が挙げられている。

エマヌエルソン等は、1979年3月13日発行の米国特許第4、144、122号明細書においてピス(アルコキシー(2-ヒドロキシ)-プロピレン)第四級アンモニウムクロリドなどの複合第四級アンモニウム化合物を使用してウェブを柔軟化することを数示している。また、これらの著者は、脂肪アルコールのエチレンオキシド付加物、プロピレンオキシド付加物などの非イオン

って微細パターン化配置でしば寄せ表面に接着し、しば 寄せ表面からウェブをしば寄せしてシート材料を形成す ることによって高めることができることを数示している。 本発明の目的は、高い永久湿潤強度を有する柔軟な吸

本発明の目的は、高い永久浸潤強度を有する柔軟な吸収性薄葉紙ウェブの製法を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、高い永久湿潤強度を有する 柔軟な吸収性ペーパータオル製品を提供することにある。 これらの目的および他の目的は、以下の開示の読みか ら容易に明らかになるであろうように本発明を使用して 達成される。

### 発明の開示

本発明は、高い湿潤強度を有する柔軟な吸収性薄葉紙 ウェブ、およびウェブの製法を提供する。 簡潔には、薄 葉紙ウェブは、

(a) 製紙用鐵維;

( b ) 式

$$\begin{bmatrix} R_1 & CH_3 \\ R_1 & CH_3 \end{bmatrix} x^-$$

(式中、各R<sub>1</sub> 屋換基は C<sub>12</sub>~ C<sub>18</sub> 脂肪族炭化水素基であり、 X<sup>-1</sup> は相容性陰イオンである)を有する第四級アンモニウム化合物約 0.01~約2.0重量%;

(c) ポリヒドロキシ可塑剤約0,01~約2,0重

産%:および

(d) 水溶性永久湿肠強度樹脂約 0. 01 ~ 約3. 0

を含む。

本発明で使用するのに好適な第四級アンモニウム化合物の例としては、ジタロージメチルアンモニウムクロリド、ジタロージメチルアンモニウムクロリド、ジ(水素添加タロー)ジメチルアンモニウム塩が挙げられ、ジ(水素添加タロー)ジメチルアンモニウムメチルサルフェートが好ましい。

本発明で有用なポリヒドロキシ可塑剤の例としては、 グリセロールおよび分子量約200~約2000を有す るポリエチレングリコールが挙げられ、分子量約200 ~約600を有するポリエチレングリコールが好ましい。

本発明で有用な湿潤強度樹脂としては、製紙で常用されているすべてのものが挙げられる。好ましい永久湿潤強度樹脂の例としては、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、およびスチレンーブタジェンラテックスが挙げられる。

本発明の特に好ましい薄葉紙態様は、第四級アンモニウム化合物的 0.03~約 0.5重量%、ポリヒドロキシ可塑剤約 0.03~約 0.5重量%、および水溶性永久湿潤強度樹脂約 0.3~約 1.5重量%を含む(これ

料の調製である。完成紙料は、製紙用繊維(以下、しばしば木材パルプと称する)、少なくとも1種の湿潤強度樹脂、少なくとも1種の第四級アンモニウムおよび少なくとも1種のポリヒドロキシ可塑剤を含む(それらのすべてを後述する)。

### 湿而强度树脂

本発明は、必須成分として、乾燥繊維重量基準で約 0.01~約3.0重量%、より好ましくは約0.3~ 約1.5重量%の水溶性永久湿潤強度樹脂を含有する。 らの添加剤のすべての量は薄葉紙の乾燥機雑重量基準である)。

簡潔には、本発明のティッシュウェブの製法は、製紙用完成紙料を削記成分から調製し、製紙用完成紙料を長棚などの有孔表面上にデポジットし、水をデポジットされた完成紙料から除去することからなる。

ここですべての%、比率および割合は、特に断らない 限り、重量基準である。

本発明を以下により詳細に説明する。

#### 発明を実施するための最良の形態

本明細書は本発明とみなされた要旨を特に指摘し且つ明確に請求している請求の範囲で結論づけるが、本発明は、以下の詳細な説明を読むことおよび添付例を読むことからより良く理解できると考えられる。

ここで使用する薄斑紙ウェブ、ペーパーウェブ、ウェブ、 およびペーパーシートなる用語は、すべて水性製紙用完成紙料を調製し、この完成紙料を長網などの有孔表面上にデポジットし、水を例えば重力または真空助長水切り (プレス有無)により、そして蒸発により完成紙料から除去することからなる方法によって作られた紙のシートを敷味する。

ここで使用する水性製紙用完成紙料は、製紙用繊維および後述の化学薬品の水性スラリーである。

本発明の方法における第一工程は、水性製紙用完成紙

ここで有用な永久湿潤強度樹脂は、数種であることができる。一般に、以前に見出され且つ将来製紙技術で実用性を見出すであるう樹脂は、ここで有用である。多数の例は、ウェストフェルトによる前記論文(ここに参考文献として編入)に示されている。

通常の場合には、湿潤強度樹脂は、水溶性隔イオン物質である。即ち、樹脂は、製紙用完成紙料に加える時点で水溶性である。 服後の出来事、例えば、架橋は、樹脂を水中で不溶性にさせるであろうことが全く可能であり且つ予想されさえする。 更に、若干の樹脂は、限定された pH範囲などの特定の条件下でのみ可溶性である。

各種のポリアミドーエピクロロヒドリン樹脂は、特定の実用性を有する。これらの物質は、アミノ基、エポチン基、アゼチジニウム基などの反応性官能基を有すの分子量量合体である。特許文献は、このような物質の対法の説明を満載している。1972年10月24日にケイムに発行の米国特許第3,700、623号明細智はよび1973年11月13日にケイムに発行の米国特許の対よび1973年11月13日にケイムに発行の米国特許第3,772、076号明細智は、このような特許の例であり且つ両方ともここに参考文献として編入する。

#### 特表平7-500641 (5)

デラウェア州ウィルミントンのハーキュレス・インコーポレーテッドによってキメン (Kymene) 557 H およびキメン 2064なる商機で販売されているポリアミドーエピクロロヒドリン樹脂は、本発明で特に有用である。これらの樹脂は、一般に、ケイムへの前記特許に記載されている。

本発明で有用な塩基活性化ポリアミドーエピクロロヒドリン樹脂は、ミズーリ州セントルイスのモンサント・カンパニーによってサント・レス (Santo Res) 3 1 などのサント・レス 商標で販売されている。これらの種類の物質は、一般に、1974年12月17日にペペトロピッチに発行の米国特許第3.899.388号明細書、1978年12月12日にペトロピッチに発行の米国特許第4,129.52日にペトロピッチに発行の米国特許第4,129.62日にパン・エエナムに発行の米国特第4,222.921号明細書(すべてをここに参考文献として編人)に記載されている。

ここで有用な他の水溶性陽イオン樹脂は、ポリアクリ ルアミド樹脂、例えば、コネティカット州スタンフォードのアメリカン・シアナミド・カンバニーによってパレッツ (Parez) 6 3 1 N C などのパレッツ商標で販売され

トリーズ (ニューヨーク:1965年) (ここに参考文献として編入) で見出すことができる。ここで使用する「永久湿潤強度樹脂」なる用語は、水性媒体に入れた時に、ペーパーシートが少なくとも2分より長い時間初期湿潤強度の大部分を保つことを可能にさせる樹脂を意味する。

前記湿潤強度添加剤は、典型的には、永久湿潤強度を有する紙製品、即ち、水性媒体に入れた時に時間にわたって初期湿潤強度の実質的な部分を保持する紙を生じさせる。しかしながら、若干の種類の紙製品における永久湿潤強度は、不要な望ましくない性質であることがある。化粧紙などの紙製品は、一般に、短時間の使用後に腐敗システムなどに処分する。紙製品が加水分解紙抗性強度特性を永久に保持するならば、これらのシステムのクロッギング(clogging)が生ずることがある。

より最近、製造業者は、湿潤強度が所期の用途に十分であるが次いで水中でのソーキング時に減衰するようにするために一時湿潤強度添加剤を抵製品に添加してきた。 湿潤強度の減衰は、腐敗システムを通しての抵製品の流れを容易にする。

好適な一時湿潤強度制脂の例としては、変性デンプン 一時湿潤強度剤、例えば、ナショナル・スターチ・エンド・ケミカル・コーポレーション(ニューヨーク州ニューヨーク)によって市販されているナショナル・スター ているものである。これらの物質は、一般に、1971年1月19日にコシア等に発行の米国特許第3,556,932号明細書および1971年1月19日にウイリアムズ等に発行の米国特許第3.556,933号明細書(すべてをここに参考文献として編入)に記載されている。

本発明で有用な他の種類の水溶性樹脂としては、アクリル乳濁液および陰イオンスチレンーブタジエンラテックスが挙げられる。これらの種類の樹脂の多数の例は、1974年10月29日発行のメイゼル・ジュニア等の米国特許第3、844、880号明細書(ここに参考文献として組入)に与えられている。

本免明で実用性を見出すなお他の水溶性陽イオン樹脂は、尿素ホルムアルデヒドおよびメラミンホルムアルデヒドおよびメラミンホルムアルデヒド樹脂である。これらの多官能反応性重合体は、数千程度の分子量を有する。より普通の官能基としては、窒素含有基、例えば、アミノ基および窒素に結合されたメチロール基が挙げられる。

余り好ましくないが、ポリエチレンイミン型樹脂は、 本発明で実用性を見出す。

製法を含めて前記水溶性樹脂のより完全な説明は、 TAPPIモノグラフシリーズ Ma 2 9. Wet Strength In Paper and Paperboard , テクニカル・アソシエーション・オブ・ザ・バルブ・エンド・ペーパー・インダス

チ (National Starch) 7 8 - 0 0 8 8 0 が挙げられる。この程の湿潤強度剤は、ジメトキシエチルーN-メチルークロロアセトアミドを陥イオンデンプン重合体と反反地できる。変性テンプンー時湿潤強度剤は、1987年6月23日発行のソラレク等の米酸国特許第4、675、394号明細審(ここに参考文配としては、1991年1月1日発行のブジョーククイストの米国特許第4、981、557号明細書(ここに参考文献として編入)に記載のものが挙げられる。

前記の永久湿潤強度樹脂と一時湿潤強度樹脂との両方の種類および特定例に関しては、前記樹脂は、性質が例示であり且つ本発明の範囲を限定することを意味しないことを理解すべきである。

相容性湿潤強度樹脂の混合物も、本発明の実施で使用できる。

### 第四級アンモニウム化合物

本発明は、必須成分として、乾燥繊維重量基準で約 0.01~約2.0重量%、より好ましくは約0.03 ~約0.5重量%の式

を有する第四級アンモニウム化合物を含有する。前記構

## 特表平7-500641 (6)

上で使用する「ココナツ」は、ヤシ油に由来するアル キルおよびアルキレン郎分を意味する。ヤシ油は、すべ ての天然産物質と同様に、所定範囲の組成を有する天然 産混合物であることが認識される。ヤシ油は、主として 炭素数12~16の脂肪酸(第四級アンモニウム塩のア ルキルおよびアルキレン部分はそれらに由来する)を含 有する(より少ない炭素原子およびより多い炭素原子を 有する脂肪酸も存在するが)。スワーン編のペイリーの インダストリアル・オイル・エンド・ファット・プロダ クツ、第3版、ジョン・ウィリー・エンド・サンズ(ニ ューヨーク、1964年)、表6.5は、ヤシ油が典型 的には12~16個の炭素原子範囲内の脂肪酸約65~ 82重量%を育し、全脂肪酸含量の約8%が不飽和分子 として存在することを示唆している。ヤシ油中の主要不 飽和脂肪酸は、オレイン酸である。合成並びに天然産 「ココナツ」混合物は、本発明の範囲内に入る。

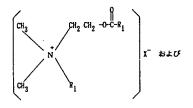
タローは、ココナツと同様に、可変の組成を有する天 然産物質である。スワーンによって編集された前記文献 における表も、13は、典型的には、タローの脂肪酸の78%以上が16または18個の炭素原子を有することを指摘している。典型的には、タローに存在する脂肪酸の半分は、主としてオレイン酸の形の不飽和である。合成並びに天然「タロー」は、本発明の範囲内に入る。

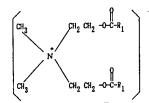
好ましくは、各R $_1$ は、C $_{16}$ ~C $_{18}$ アルキルであり、最も好ましくは各R $_1$ は直鎖C $_{18}$ アルキルである。

本発明で使用するのに好適な第四級アンモニウム化合物の例としては、ジタロージメチルアンモニウムタロリド、ジタロージメチルアンモニウムタロリドなどの周知のジアルキルジメチルアンモニウム塩が挙げられ、ジ(水煮添加タロー)ジメチルアンモニウムメチルサルフェートが好ましい。この特定の物質は、オハイオ州ダブリンのシェレックス・ケミカル・カンパニー・インコーポレーテッドから商品名「バリソフト

(Varisoft<sup>R</sup> 137」で市販されている。

第四級アンモニウム化合物の生分解性モノエステルおよびジェステル変種も、使用でき且つ本発明の範囲内に 人ることが意味される。これらの化合物は、式





(式中、R<sub>1</sub> および X は上に定義の通りである)を有する。

## ポリヒドロキシ可塑剤

本発明は、必須成分として、乾燥繊維重量基準で
0.01~約2.0重量%、より好ましくは約0.03
~約0.5重量%のポリヒドロキシ可塑剤を含有する。
本発明で有用なポリヒドロキシ可塑剤の例としては、
グリセロールおよび分子量約200~約200を有す
るポリエチレングリコールが挙げられ、分子量約200
~約600を有するポリエチレングリコールが好ましい。
特に好ましいポリヒドロキシ可塑剤は、分子量約

質は、コネティカット州ダンベリーのユニオン・カーバ イド・カンパニーから商品名「PEG-400」で市販 されている。

### 任意成分

製紙で常用されている他の化学薬品は、3つの所要の化学薬品の柔軟性、吸収性および湿潤強度を高める作用に有意に悪影響を及ぼさない限りは、製紙用完成紙料に

例えば、界面活性剤は、本発明の薄葉紙ウェブを処理 するために使用してもよい。界面活性剤の量は、使用さ れるならば、好ましくは薄葉紙の乾燥繊維重量に対して 約0.01~約2.0重量%である。界面活性剤は、好 ましくは、8個以上の炭素原子を有するアルキル額を有 する。例示の陰イオン界面活性剤は、線状アルキルスル ホネート、およびアルキルペンゼンスルホネートである。 例示の非イオン界面活性剤は、クロダ・インコーポレー テッド(ニューヨーク州ニューヨーク)から入手できる クロデスタ (Crodesta<sup>TM</sup>) SL-40などのアルキルグ リコシドエステル:1977年3月8日にW. K. ラン グドン等に発行の米国特許第4.011.389号明細 者に記載のようなアルキルグリコシドエーテル;および グリコ・ケミカルズ・インコーポレーテッド (コネティ カット州グリーンウィッチ)から入手できるペゴスパー ス (Pegosperse<sup>TH</sup>) 200ML、ローン・ボーレンク・

コーポレーション (ニュージャージー州クランベリー) から入手できるイゲバル (IGEPAL) R C - 5 2 0 などのアルキルポリエトキシ化エステルを含めてアルキルグリコシドである。

添加してもよい他の種類の化学薬品としては、ティッシュウェブの引張強さを増大するための乾燥強度添加剤の例としては、カルボキシメチルセルロース、およびACCOケミカル・ファミリーからの陽イオン重合体、例えば、ACCO 771 およびACCO 514が挙げられ、カルボキシメチルセルロースが好ましい。この物質は、デラウェア州ウィルミントンのハーキュレス・カンバニーからの配品とは、ルミントンのハーキュレス・カンバニーからの配品に対してものでは、好ましくは、薄葉紙の乾燥繊維重量に対して約0.01~約1.0重量%である。

追加の化学添加剤の前記リストは、性質が単に例示しようとし、本発明の範囲を限定することを意味しない。 製紙用完成紙料は、製紙の当業者に周知の混合技術および装置によって容易に調製または製造できる。

前記の3種の化学成分、即ち、第四級アンモニウム化合物、ポリヒドロキシ可塑剤、および水溶性永久湿潤強度樹脂は、好ましくは、長網の前の若干の好適な時点またはシート形成段階において抄紙機のウェットパートに

おいて製紙用機能の水性スラリーまたは完成紙料に添加する。しかしながら、前記化学成分を湿潤ティッシュウェブの形成後且つウェブを乾燥して完成する前に適用することも、有意の柔軟性、吸収性、および湿潤強度上の利益を与えるであろうし且つ本発明の範囲内に明白に包含される。

理論によって限定せずに、可塑剤は、セルロース系繊維の可撓性を高め、繊維の吸収性を改善し且つ水溶液中の第四級アンモニウム化合物を安定化するように作用す

ると考えられる。別個に、永久湿潤強度樹脂も、適当な強度に希釈し、製紙用完成紙料に加える。第四級アンモニウム/ポリヒドロキン可塑剤化学柔軟化組成物は、紙製品を柔軟且つ吸収性にさせるように作用する一方、永久湿潤強度樹脂は、得られる紙製品が高い永久湿潤強度も有することを保証する。換書すれば、本発明は、ティッシュウェブの柔軟性と吸収速度とを改善するだけではなく、高水準の永久湿潤強度も与えることを可能にする。

本発明の方法における第二工程は、 製紙用完成紙料を有孔表面上へデポジットすることであり且つ第三工程は、そのようにデポジットされた完成紙料からの水の除去である。これらの2つの加工工程を達成するために使用できる技術および装置は、 製紙の当業者に容易に明らかであろう。

本発明は、一般に、 限定せずに、 通常 通り フェルトブレスされた 薄葉紙: パターン 緻密 化 存 葉紙、 例えば、 サンフォードーサイソン および その 子 孫 高 非圧 密 薄 葉紙、 例えば、 1974年5月21日発行の サルブッシ・シュニアの 米国特許 第3,812,000号明 細書によって 例 延される ものを含めて 薄葉紙に応用 できる。 薄葉紙は、 均貫または多 暦 構造を有していてもよく; 且つそれから 作られる 薄葉紙製品は、 単一ブライまたは 多ブライ 構造を有していてもよい。 薄葉紙は、 好ましくは、 坪量10

g/㎡~約65g/㎡および密度約0.60g/cc以下を有する。好ましくは、坪量は、約35g/㎡以下であろうし;且つ密度は、約0.30g/cc以下であろう。最も好ましくは、密度は、0.04g/cc~約0.20g/ccであろう。

通常通りプレスされた薄葉紙およびこのような紙の製 法は、技術上既知である。このような紙は、典型的には、 製紙用完成紙料を有孔フォーミングワイヤー上にデポジ ットすることによって作る。このフォーミングワイヤー は、しばしば、技術上長期と称する。一旦完成紙料がフ ォーミングワイヤー上にデポジットすると、それは、ウ ェブと称する。ウェブは、ウェブをプレスし、高温で乾 **過することによって脱水される。記載したばかりの方法** に従ってウェブを作るための特定の技術および典型的な 装置は、当業者に周知である。典型的な方法においては、 低コンシステンシーパルプ完成紙料を、加圧ヘッドボッ クスに用意する。ヘッドボックスは、温潤ウェブを形成 するためにパルプ完成紙料の薄いデポジットを長網上に 配送するための閉口部を有する。次いで、ウェブを、典 型的には、真空脱水によって約7%~約25%(全ウェ ブ重量基準)の繊維コンシステンシーに脱水し、ウェブ を対向機械的部材、例えば、円筒ロールにより生ずる圧 力に付すプレス操作によって更に乾燥する。次いで、脱 水されたウェブを、ヤンキードライヤーとして技術上既

### 特表平7-500641 (8)

 ンに発行の米国特許第4、191、609号明細書、1 987年1月20日にポール・ディー・トロクハンに発 行の米国特許第4、637、859号明細書(それらの すべてをここに参考文献として編入)に開示されている。

一般に、パターン維密化ウェブは、好ましくは、製紙 用完成紙料を長期などの有孔フォーミングワイヤー上に デポジットして湿潤ウェブを形成し、次いで、ウェブを 一連の支持体に対して並固することによって製造する。 カェブは、一連の支持体に対してプレスし、それによっ て 一連の支持体と湿潤ウェブとの間の接点に地理学的に 対応する位置でウェブ中に級密化帯を生ずる。この操作 時に圧縮されないウェブの残部は、高い嵩フィールドと 称する。この高い嵩フィールドは、流体圧力、例えば、 **真空型装置またはプロースルー乾燥機でのものの適用に** より、またはウェブを一連の支持体に対して機械的にブ レスすることにより更に脱級密化する (dedens!fy)こと ができる。ウェブは、高い嵩フィールドの圧縮を実質上 回避するような方法で脱水し、場合によって予備乾燥す る。このことは、好ましくは、流体圧力、例えば、真空 型装置またはプロースルー乾燥機でのものにより、或い はウェブを一連の支持体(高い嵩フィールドは圧縮され ない)に対して機械的にプレスすることにより違成され る。脱水、任意の予備乾燥および緻密化帯の形成の操作 は、行われる加工工程の合計数を減少するために一体化

または部分的に一体化してもよい。緻密化帯の形成、脱水および任意の予備乾燥後に、ウェブは、好ましくは依然として機械的プレスを回避しながら、完了まで乾燥する。好ましくは、薄葉抵表面の約8%~約55%は、高い為フィールドの密度の少なくとも125%の相対密度を有する緻密化ナックルからなる。

一連の支持体は、好ましくは、圧力の適用時に緻密化 帯の形成を容易にする一連の支持体として作動するナッ クルのバターン化変位を有する捺印担体ファブリックで ある。ナックルのパターンは、前記の一連の支持体を構 成する。捺印担体ファブリックは、1967年1月31 日発行のサンフォードおよびサイソンの米国特許第3. 301,746号明細書、1974年5月21日発行の サルブッシ・ジュニア等の米国特許第3.821.06 8号明細書、1976年8月10日発行のエイヤーズの・ 米国特許第3,974,025号明細書、1971年3 月30日発行のフリードベルグ等の米国特許第3,57 3, 164号明細書、1969年10月21日発行のア ムネウスの米国特許第3.473.576号明細書、 1980年12月16日発行のトロクハンの米国特許第 4 . 2 3 9 . 0 6 5 号明細費および 1 9 8 5 年 7 月 9 日 発行のトロクハンの米国特許第4、528、239号明 細書(これらのすべてをここに参考文献として編入)に 開示されている。

好ましくは、完成抵料は、先ず、長網などの有孔フォ ーミング担体上で湿潤ウェブに成形する。ウェブは、脱 水し、捺印ファブリックに移す。完成紙料は、或いは、 最初に協印ファブリックとしても作動する有孔支持担体 上にデポジットしてもよい。一旦成形したら、温潤ウェ プを、脱水し、好ましくは約40%~約80%の所定の 繊維コンシステンシーに熱的に予備乾燥する。脱水は、 サクションボックスまたは他の真空装置またはプロース ルー乾燥機で行うことができる。捺印ファブリックのナ ックル捺印は、ウェブを完全まで乾燥する前に前記のよ うにウェブにインプレスする。このことを違成するため の1つの方法は、機械的圧力の適用による方法である。 このことは、例えば、捺印ファブリックをヤンキードラ イヤーなどの乾燥ドラムの面に対して支持するニップロ ールをプレスすることによって行うことができる(ここ でウェブはニップロールと乾燥ドラムとの間に配置され る)。また、好ましくは、ウェブを、サクションポック スなどの真空装置またはブルースルー乾燥機での流体圧 力の適用により乾燥完了前に捺印ファブリックに対して 成形する。流体圧力は、別個の間後プロセス段階または それらの組み合わせにおいて初期脱水時に緻密化帯の押 圧を誘起するために適用してもよい。

非圧密非パターン緻密化薄葉抵構造物は、1974年 5月21日にジョセフ・エル・サルブッシ・ジュニア

#### 特表平7~500641 (9)

およびペーター・エヌ・イアノスに発行の米国特許第 3,812,000号明細書および1980年6月17 日にヘンリー・イー・ベッカー、アルバート・エル・マ コネルおよびリチャード・シュッテに発行の米国特許第 4, 208, 459号明細書 (それらの両方ともここに 参考文献として編入)に記載されている。一般に、非圧 密非パターン緻密化薄葉紙構造物は、製紙用完成紙料を 長棚などの有孔フォーミングワイヤー上にデポジットし て湿潤ウェブを形成し、ウェブを水切りし、ウェブが少 なくとも80%の繊維コンシステンシーを有するまで追 加の水を機械的圧縮なしに除去し、ウェブをしば寄せす ることによって製造する。水は、真空脱水および熱乾燥 によってウェブから除去する。得られた構造物は、比較 的非圧密繊維の柔軟であるが弱い高い嵩シートである。 結合物質は、好ましくは、しば寄せ前にウェブの部分に 適用する。

圧密非パクーン 緻密化ティッシュ構造物は、技術上通常のティッシュ構造物として通常既知である。一般に、 圧密非パターン 緻密化薄葉紙構造物は、製紙用完成紙料 を長期などの有孔ワイヤー上にデポジットして湿潤ウェブを形成し、ウェブを水切りし、ウェブが25~50% のコンシステンシーを有するまで追加の水を均一な機械 的圧密(プレス)の助けによって除去し、ウェブをヤンキーなどの熱ドライヤーに移し、ウェブをしば寄せする

ン樹脂などの湿潤強度樹脂、例えば、キメン5 5 7 Hの量は、窒素アナライザーによって得られる全窒素量から、 前記滴定法によって求められた第四級アンモニウム化合物レベルの量を引くことによって求めることができる。 これらの方法は、例示であり且つ薄葉紙によって保持される特定の成分の量を測定するのに有用であることがある他の方法を排除することを意味しない。

薄葉紙の観水性は、一般に、水でぬれる薄葉紙の傾向 を意味する。薄葉紙の親水性は、乾燥薄葉紙が水で完全 にぬれるようになるのに必要とされる時間を測定するこ とによって多少定量化してもよい。この時間は、「ぬれ 時間」と称する。ぬれ時間のための終始一貫した反復可 能な試験を与えるために、下記方法は、ぬれ時間測定の ために使用してもよい:第一に、薄葉紙構造物の約 4 3/8インチ×4 3/4インチ (約11, 1 cm× 12 ㎝)の条件調整試料単位シート(紙試料の試験用環 境条件はTAPPI法T402に明記のように23±1 ておよびR H 5 0 ± 2 %である) を用意し;第二に、シ ートを四(4)つの並置された四半分に折り、次いで、 直径が約0. 75インチ (約1. 9㎝) ~約1インチ (約2.5 cm)のポールにくしゃくしゃに丸め;第三に、 丸められたシートを23±1℃の蒸留水の本体の表面上 に置き、タイマーを同時に始動し;第四に、タイマーを 停止し、丸められたシートのぬれが完了した時に読み取

ことによって製造する。全体として、水は、真空、機械 的プレスおよび熱装置によってウェブから除去する。得 られた構造物は、強く且つ一般に単数の密度を有するが、 當、吸収性および柔軟性が非常に低い。

本発明の複雑紙ウェブは、柔軟な吸収性薄葉紙ウェブが必要とされるいかなる応用でも使用できる。本発明の薄葉紙ウェブの1つの特に有利な用途は、ペーパータオル製品においてである。例えば、本発明の2つの薄葉紙ウェブは、1968年12月3日にウェルズに発行の米国特許第3、414、459号明細春(ここに参考文献として編入)によって教示のようにエンポスし、向き合った関係で一緒に接着的に固着して2プライベーパータオルを形成できる。

る。完全なぬれが、目視的に観察される。

本発明の薄葉紙態機の観水性特性は、勿論、製造直後に測定してもよい。しかしながら、疎水性の実質的な増大は、薄葉紙を製造した後最初の2週間、即ち、紙が製造後二(2)週間を化した後に生ずることがある。このように、ぬれ時間は、好ましくは、このような2週間の終わりに測定する。従って、室温での2週間減老化期間の終わりに測定されるぬれ時間は、「2週間ぬれ時間」と称する。

薄葉紙の密度は、その用語をここで使用する時には、紙の坪量+カリバー(caliper)と計算される平均密度である(適当な単位換算をそこに組み込む)。ここで使用する薄葉紙のカリバーは、圧縮荷重95g/平方インチ(14.7g/cd)に付した時の紙の厚さである。

以下の例は、本発明の実施を例示するが、その限定であることは意図されない。

#### 例 1

本例の目的は、本発明に従って永久湿潤強度樹脂の存在下でジ水素添加タロージメチルアンモニウムメチルサルフェート(DTDMAMS)とポリヒドロキシ可塑剤(PEG-400)との混合物で処理された柔軟な吸収性ペーパータオルシートを作るために使用できる1つの方法を例示することである。

パイロット規模の長期抄紙機を本発明の実施で使用す

#### 特表平7-500641 (10)

る。第一に、化学柔軟剤の1%溶液を以下の方法に従って調製する:1. 等モル濃度のDTDMAMSをよび PEGを約150下に昇温し:3. PEGを約150下に昇温し:3. PEGを約150下に昇温し:4. 剪断応力を適用してPEG中のDTDMAMSの均質な混合物を調製し:5. 希釈水を約150下に昇温し:6. DTDMAMS/PEGー400の溶酸混合物を1%溶液に発釈し;7. 剪断応力を適用してDTDMAMS/PEGー400混合物の小物
動動過液を含有する水溶液を調製する。

して約65重量%の繊維コンシステンシーとする。次い で、ウェブをポリピニルアルコール (PVA) の 0. 25%水溶液を含む噴霧しば寄せ接着剤でヤンキー ドライヤーの表面に接着する。ウェブをドクタープレー ドで乾式しば寄せする前に、繊維コンシステンシーを概 算99%に増大する。ドクタープレードは、ベベル角約 24°を有し且つ衝撃角約83°を与えるようにヤンキ ードライヤーに関して配置し;ヤンキードライヤーを約 800fpm (フィート/分) (約244m/分) で操作 する。乾燥ウェブを700fpm (214m/分)の速度 でロールに成形する。乾燥ウェブは、DTDMAMS O. 1 重量%、PEG-400 O. 1 重量%、キメン 5 5 7 H O . 5 笛 益 % 、 ペ ゴ ス パ ー ス <sup>TM</sup> 2 O O 0. 1 重量% および CMC 0. 1 重量% を含有する。 ウェブの2プライは、エンポスし且つPVA接着剤を 使用して一緒に積層することによってペーパータオル製 品に成形する。得られたペーパータオルは、柔軟であり、 吸収性であり且つ高い永久湿潤強度を有する。

プによって0. 2%に希釈する。

第三に、CTMPの3重量%水性スラリーを通常の再パルパー中で製製する。非イオン界面活性剤(ペゴスパースTN200)を再パルパーに乾燥繊維の0.2重量%の割合で加える。化学柔軟剤の1%溶液をストックポンプ前にCTMPストックパイプに乾燥繊維の0.2重量%の割合で加える。化学柔軟剤混合物のCTMPへの吸収は、インラインミキサーによって高めることができた。CTMPスラリーをファンポンプによって0.2%に希釈する。

		医脉搏	全 联 古	PCT/US 92/08897
I. CLASSIFICA	HON OF SURA	CT MATTER (K many dumbation o	pertode apply, lasticute nil)*	
Int.Cl. S	021H17/0	Constitution (IPC) or so look Professor C 6; 021H17/07;	021H17/55;	021H17/37
. FITLDS SE.	O-CHE P		relation Secretary	
			Charles System	
Chronene ;				
Int.Cl. S	<b>i</b>	D21H		
		Department Earthol other pa Qui Earthol dan seub Department	then Ministern Decementals are instituted to the Fields Souther	
	N TS COMSIDER	ED TO BE RELEVANT		Balonani to Claim No.13
Condend .	Creston of E	horsemant, <sup>27</sup> with indicases, where appropri		
x	Dervent	n Ch. Week 8833, L Publications Ltd., Lo 197, AN 88-231810 ,63 165 597 (QJI PAPER		1,3-5
P, X	DATABAS		ondon, GB;	1-4
	C1+++	E16, AN 92-170428 ,4 100 995 (NIPPON OILS 1992		
			-/	
* * * * * * * * * * * * * * * * * * * *	p programme bed po programme bed po programme bed to appeal of a complete specific and an action specific programme bed to appeal to action to primarily of the state primarily of	Community 1 <sup>22</sup> Special form of the set which is one product of our of the set which is one published on or which the second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-second-se	"I' have foresteen published after or priority days and set is used that is understand the priority "I" december of priority priority many in animaterial position of the committee of priority priority foresteen of priority priority december of priority priority december of priority priority december of priority priority december of priority priority is to be a committee of the space	ple or theory addroping the same the pleasant investment amount to established in the control of the control of the property copy when the or more other pleas the government on prices of the government on prices of the
Pr. CDATO	سمين يحم	CUARY 1993	P 11 1. 11 3	
-	مندل وهمدا	PEAN PATENT OFFICE	SONGY Odile	-

PCT/US 92/08897

MD DOCUMENTS CONSIDERS TO BE SELEVANT AND REPORTED THEM THE SECOND SHOOTS  Company Company of Decement with Indicators of the Company Company of the Company Company of the							
	Clerchia of Dumbarry, with Judiciphia, where Expressions, of the relative paragraphs	Balancer to Chaire In					
۸	EP.A.O 049 924 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 21 April 1982 see the whole document	1-9					
^	WO.A.8 804 704 (WEYERHAEUSER COMPANY) 30 June 1988 see page 4. line 5 - page 5, line 16; table j	2,6					
`	US.A.4 147 586 (PETROVICH ET AL.) 3 April 1979 cited in the application see the whole document	5-6					
`	US.A.4 222 921 (VAN EENAN) 16 September 1980 cited in the application see the whole document	5-6					
	,						
	•						

# フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, SN, TD, TG), AU, BB, BG, BR, CA, CS, FI, HU, JP, KP, KR, LK, MG, MN, MW, NO, PL, RO, RU, SD

#### \_\_\_\_

US 9208897 SA 66039

This search lists the a start family anomalous relating to the patient dominants alliad in the observament-particular particular are no reconstructed in the Tampine Product Office 100 files are listed from the Tampine Product Office in the Tampine Product Office in the overplant of the International Product Office in the overplant particular which are said of private for the purpose of information. 25/02/93

Param decrement chad in source report	Poblication	Potent family magnet(1)		Publication	
EP-A-0049924	21-04-82	US-A- 4351699 AU-A- 7633481 JP-A- 57136426 US-A- 4441962		28-09-82 22-04-82 23-08-82 10-04-84	
WO-A-8804704	30-06-88	us-A-	4853086	01-08-89	
US-A-4147585	03-04-79	None			
US-A-4222921	16-09-80	None			
	•				

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載 【部門区分】第3部門第5区分 【発行日】平成12年2月8日(2000.2.8)

【公表番号】特表平7-500641

【公表日】平成7年1月19日(1995.1.19)

【年通号数】

【出願番号】特願平5-508447

【国際特許分類第7版】

D21H 17/07

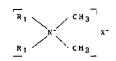
[FI]

D21H 3/12

ケスの範囲

1. (a) 製紙用鐵桶

(b) 式



(武士、各尺:歴校基はC1,~C1.脂肪族炭化水素基であり、X\*は相容性輸イオンである)を有する知内級アンモニウム化合物約0.01~約2.0重量%;

- (c) ポリヒドロキシ可塑剤約0.01~約2.0重量%;および
- (d)水溶性永久湿潤強度樹脂約 0.01~約3.0重量%、

を含むことを特徴とする、強い柔軟な吸収性痔糞紙のエジ。

- 2. 前記ポリンドロキシ可報税が、グリセロールおよび分子量約200〜約 2000を育するポリエチレングリコールかるなる時から選ばれる、請求項1に 紅森の紙クェブ。
- 3. 前記ポリヒドロキシロ控制が、グリセロールおよび分子豊約200〜約600を行するポリエチレングリコールである、請求項2に記載の紙ウェブ。
- 4. X がハロゲンまたはメチルサルフェートである、請求項1に記載の紙ウェブ。
- 5. Riが、Ciz~Cizアルキルから選ばれる、精水項4に記載の扱ウェブ。
- 6. X<sup>\*</sup>がメチルサルフェートである、請求項5に記載の紙ウェブ。
- 7. 前記算四級アンモニウム化合物が、ジ(水溝は加タロー)ジメチルアン モニウムである、前水項6に記載の紙ウェブ。
- 8. 前比が落性水久起海流支棚店が、ボリアミドーエピクロロヒドリン樹脂 またはポリアクリルアミド樹脂である、流水項1に記載の紙ウェブ。
- 9. 前記水溶性永久減糖強度視點が、ポリアミドーエピクロロヒドリン樹脂

である、請求項8に記載の抵ウェブ。

- 10. 朝記ポリヒドロキシ可塑料が、分子品約200~約600を有するポリエチレングリコールである、龍文項5に記録の紙ウェブ。
- 11. 両記第四級アンモニウム化合物が、ジ (木素添加タロー) ジメチルアンモニウム (ここでX はメチルサルフェートである) である、請求項10に記載の紙のって。
- 12. 前記水溶性永久動間熱度樹脂が、ポリアミドーエピクロロヒドリン樹脂である、筒水項11に形転の紙ウェブ。
- 13. 前配氏ウェブが、第四級アンモニウム約0.03〜約0.5監量が、ポリヒドロキシ可憐期約0.03〜約0.5電量%、および水溶性永久結構強度 構造約0.3〜約1.5重量%金む、請求項12に配数の紙ウェブ。
- 1.4. 前記紙ウェブが、乾燥強度添加組約0.01~約1.0間最%を更に含む、請求項1に記数の紙ウェブ。
- 1.6. 水溶性湿潤效度湯脂が、アクリルラテックス乳周液または陰イオンス サレン-ブクリエンラテックスである、請求項1に配載の振りェブ。
- 1 G. 前記紙ウェブが、非イオン界面活性利添加利約 O. 0 1~約2. 0 賞 試解を更に合む、請求項1に配数の紙ウェブ。